ZUR

KENNTNISS DER SULFONSÄUREN DES M-CHLOR-ANILINS:

EIN BEITRAG ZU DEN GESETZEN DER SUBSTITUTIONSFOLGE.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der

philosophischen Doctorwürde

vorgelegt der

Hohen philosophischen Facultät

der

Universität Freiburg i. B.

von

Hermann Bopp

aus Reichelsheim i. d. Wetterau.

Freiburg i. B.

Universitäts-Buchdruckerei von Chr. Lehmann.

1888.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550801_0052

DEM ANDENKEN

SEINES

TEUREN VATERS

AUS

LIEBE UND DANKBARKEIT

GEWIDMET

VOM

VERFASSER.

Wenn in ein Mono-, Di-, oder Tri-Substitutions-Derivat des Benzols noch ein weiterer Substituent eintritt, so entstehen in der Regel mehrere isomere Abkömmlinge nebeneinander. Der Menge nach werden diese nebeneinander entstehenden Isomeren gewöhnlich nicht gleich gebildet, sondern es entsteht fast immer eines der Isomeren in bedeutend vorwiegender Menge, manche oft in so geringer Menge, dass sie kaum nachgewiesen werden können.

Es ist nun festgestellt, dass dieses Resultat abhängig ist von den schon im Benzolkern vorhandenen Substituenten, respektive von deren Einfluss auf die neu eintretenden Gruppen; und in Bezug auf diesen sogenannten orientierenden Einfluss teilt man die Substituenten in zwei Haupt-Gruppen, von denen die Glieder der einen hauptsächlich in Ortho- und Para-Stellung, die der anderen vornehmlich in Meta-Stellung orientieren.

Mit Hülfe dieses Gesetzes kann man im Allgemeinen meist mit ziemlicher Sicherheit vorher bestimmen, welches Isomere oder welche Isomeren man bei dem Eintritt eines zweiten Substituenten auf ein Benzol-m o n o derivat erhält; schwieriger und weniger zuverlässig ist die Vorherbestimmung bei weiterer Substituirung eines Di-substitutions- oder gar eines Tri-Subsitutions-Derivates, wenn nicht gerade **alle** die vorhandenen Gruppen auf **eine und dieselbe** Stelle orientieren und diese Stelle unbesetzt ist.

Da in den meisten Fällen die von zwei oder drei Seiten wirkende Orientierung aber **nicht** nach **derselben** Stelle, sondern nach v e r s c h i e d e n e n Stellen weist, so kann man kaum vorherbestimmen, nach welcher Richtung die Reaction in diesen Fällen verlaufen wird. Im Allgemeinen gilt die Annahme E. N ö l t i n g's,[1]) dass beim Eintritt eines Atoms oder einer Atomgruppe in ein Diderivat der neu eintretende Substituent diejenige Stelle einnehmen wird, welche derjenige der vorhandenen Substituenten ihm anweist, dessen orientierender Einfluss der **prädominierende** ist. Wollte man also die Frage nach der Stellung beantworten, so müsste man ausser der **Art** des Orientierungseinflusses eines jeden Substituenten, vor allem auch noch die **ralative**

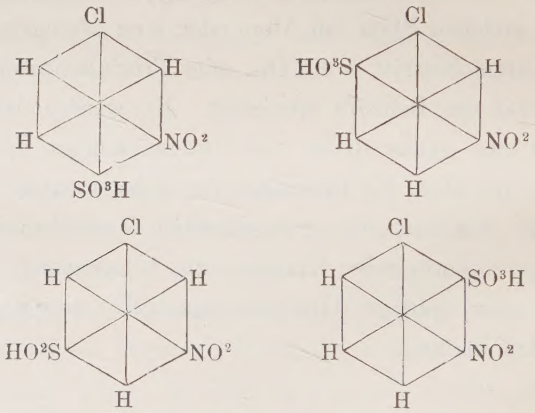
[1]) Berl. Ber. IX, 1798.

Stärke seiner Orientierungskraft kennen. Die Kenntnis über diesen letzten Punkt ist aber noch eine sehr geringe und unsichere: Nur von der Hydroxylgruppe weiss man, dass sie hinsichtlich ihrer Intensität wohl oben an zu stellen ist, auf sie folgt die Amidogruppe, während alle übrigen Substituenten noch nicht mit Bestimmtheit eingereiht sind.

Ausser diesem Factor scheint es aber übrigens auch von den **Versuchsbedingungen** abhängig zu sein, welchen Platz ein Atom oder eine Atomgruppe bei ihrem Eintritt in ein Di-, oder Tri-Substitutions-Derivat des Benzol's einnimmt. Es werden daher noch eine ganze Reihe von Untersuchungen nötig sein, um über die Intensität der Substituenten sowohl, wie über die massgebenden Versuchsbedingungen genügende Klarheit zu bekommen, bis allgemein gültige Orientierungsregeln aufgestellt werden können.

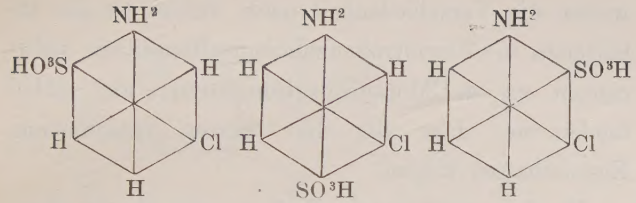
Auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. A. Claus unternahm ich die in folgendem beschriebene Arbeit, um in diesem Sinn einen kleinen Beitrag zu dieser offenen Frage zu liefern.

Ein solcher Fall, dass die beiden vorhandenen Substituenten in ihrer Orientierung sich widersprechen, liegt bei dem Meta-Chlornitrobenzol vor. Beim Sulfonieren kann man die theoretisch vier möglichen Monosulfonsäuren erwarten, denn Chlor orientiert in o- und p-Stellung, die Nitrogruppe dagegen hauptsächlich in m-Stellung:

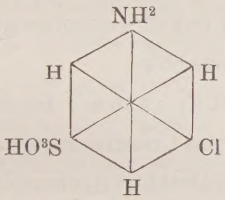


Die Nitrogruppe influirt demnach in eine Stelle, welche dem Orientierungseinfluss des Chlors **vollständig widerspricht.**

Anders stellen sich die Voraussetzungen für den Eintritt der Sulfongruppe beim Sulfonieren des **Metachloranilins**: denn Chlor orientiert in o- und p-Stellung, ebenso wie die Amidogruppe resp. die schwefelsaure Amidogruppe, welche sich ja sofort beim Eintragen des Chloranilins in Schwefelsäure bildet. Folglich wären zu erwarten drei von den vier möglichen Monosulfonsäuren, nämlich:



und zwar würde man die beiden ersten Säuren als Hauptprodukte und die zuletzt angeführte als Nebenprodukt erwarten können. Die vierte mögliche Säure:



wäre hiernach **gar nicht** zu erwarten, denn weder Chlor noch die Amidogruppe orientieren in die Meta-Stellung.

J. Post u. Chr. G. Meyer [1])*) erhielten, wie weiter unten ausgeführt werden soll, **zwei verschiedene** Chloranilinsulfonsäuren aus den beim Sulfonieren von m-Chlornitrobenzol enstandenen Chlornitrobenzolsulfonsäuren und eine dritte beim Sulfonieren des m-Chloranilins, deren Stellung ebenfalls verschieden sein musste von den beiden ersten. Sie

[1]) Berl. Ber. XIV, 1605.

*) Es ist mir an dieser Stelle eine angenehme Pflicht Herrn Meyer meinen Dank für die freundliche Uebersendung seiner Dissertation zu sagen. Mit Hülfe der von ihm gemachten Erfahrungen war es mir möglich, verhältnismässig schnell mein Ausgangsmaterial, die drei Chloramidosulfonsäuren, darzustellen.

wiesen die Verschiedenheit nach, indem sie die erhaltenen m-Chlornitrobenzolmonosulfonsäuren reducierten zu m-Chloranilinsulfonsäuren; und dabei fanden sie, dass alle drei Säuren verschiedene Eigenschaften zeigen.

Da der orientierende Einfluss von den vorhandenen Substituenten, nicht aber von den neu eintretenden abhängig ist, so ist es wohl von Interesse als Analogon zur obigen Speculation die Chlorierungsprodukte des m-Chlornitrobenzol sowie des m-Chloranilin zu betrachten.

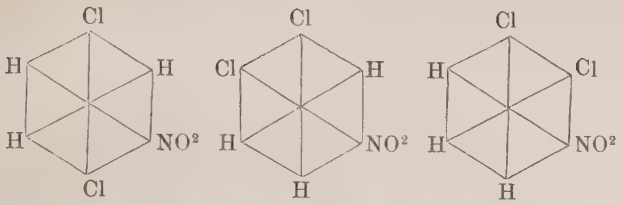
Beilstein u. Kurbatow[1]) fanden in den höher siedenden Anteilen des Chlorierungsproduktes von Nitrobenzol zuerst ein Dichlornitrobenzol ($C^6H^3ClNO^2Cl$ = 1 : 3 : 4) (dasselbe, welches Alfr. G. Page[2]) als Hauptprodukt beim Chlorieren von Nitrobenzol gewann, wenn er Eisenchlorid als Halogenüberträger anwandte und genügend lange Zeit Chlor einleitete). Später wiesen Beilstein und Kurbatow[3]) nach, dass sich beim Chlorieren des Nitrobenzols ausser dem besprochenen **noch folgende andere** Nebenprodukte gebildet hatten: wenig p-Chlornitrobenzol, und noch zwei Dichlornitrobenzole, nämlich:

$C^6H^3ClNO^2Cl$ (1, 3, 6) und
$C^6H^3ClClNO^2$ (1, 2, 3),

so dass also damit drei der vier theoretisch möglichen Isomeren nachgewiesen worden sind.

---

[1]) Berl. Ber. VIII, 1417.
[2]) Ann. d. Chem. 225. 196.
[3]) Berl. Ber. X, 711.



Die vierte mögliche Modification $C^6H^3ClNO^2Cl$ (1, 3, 5) wurde bis jetzt weder als Nebenprodukt bei der Darstellung von m-Chlornitrobenzol, noch durch direktes Chlorieren des m-Chlornitrobenzols erhalten, obgleich die Bildung theoretisch wohl möglich ist. Beilstein u. Kurbatow[1]) schlossen die Entstehung dieses symmetrischen Triderivates nach den damaligen Erfahrungen vollständig aus.

Nach den erhaltenen Resultaten meiner, in diesen Blättern niedergelegten Arbeit scheint es **nicht nur möglich,** sondern sogar **höchst wahrscheinlich,** dass das symmetrische Dichlornitrobenzol beim Chlorieren des m-Chlornitrobenzols resp. des Nitrobenzols entsteht.

1) Berl. Ber. X, 2089.

Durch Chlorieren des m-Chloranilins erhielten Beilstein u. Kurbatow[1]) anstatt der erwarteten drei theoretisch möglichen Dichloraniline nur zwei, nämlich:

$C^6H^3NH^2ClCl$ (1, 3, 4)

und $C^6H^3NH^2ClCl$ (1, 3, 6),

während sie das dritte mögliche

$C^6H^3NH^2ClCl$ (1, 2, 3)

nicht auffanden; wahrscheinlich weil es bei den angewandten Versuchsbedingungen in zu geringer Menge entstanden war.

Es handelte sich nun für meine Arbeit darum, direkt den Stellungsnachweis der verschiedenen Chloranilinmonosulfonsäuren zu liefern.

[1]) Berl. Ber. IX, 1688.

Darstellung von Meta-Chlornitrobenzol: $m\text{-}C^6H^4.NO^2.Cl$.

Laubenheimer[1]) erhielt zuerst das Meta-Chlornitrobenzol auf direktem Weg durch Einleiten von Chlor in Nitrobenzol, welches mit 10 % Jod versetzt war, und erkannte es als denselben Körper, welchen Griess[2]) beim Erhitzen des Platindoppelsalzes der Diazoverbindung aus Paranitroanilin (α-Nitroanilin nach Hofmann) mit Soda erhielt. Die beiden Isomeren des Metachlornitrobenzols werden leicht durch Nitrieren von Chlorbenzol erhalten; und zwar entsteht je nach den angewandten Versuchsbedingungen entweder Ortho-Chlornitrobenzol oder Para-Chlornitrobenzol als Hauptprodukt.

Später beschrieb Laubenheimer[3]) die Eigenschaften des m-Chlornitrobenzols eingehend, liess die wohlausgebildeten Krystalle messen, und fand den Schmelzpunkt bei 44,4° C., den Siedepunkt

---

1) Berl. Ber. VI, 1765.
2) J. 1863, 424; 1860, 457.
3) Berl. Ber. VIII, 1621.

bei 227° (235,6 corr.). Das specifische Gewicht beträgt nach Schröder[1]) 1,534.

m-Clornitrobenzol ist leicht löslich in Aether und in heissem, ziemlich wenig in kaltem Alkohol. Wird es nach dem Erhitzen schnell abgekühlt, so erhält man eine bei 23,7° schmelzende Modification, welche aber nach halbstündigem Stehen in die bei 44,4° schmelzende wieder übergeht.[2])

An Stelle von Jod als Halogenüberträger benutzte B. Aronheim[3]) Molybdänpentachlorid, während zur selben Zeit von F. Beilstein und A. Kurbatow[4]) Antimontrichlorid mit Erfolg angewandt wurde. Hierbei bildeten sich aber ausser m-Chlornitrobenzol in beträchtlichen Mengen Dichlorbenzol und Hexachlorbenzol.

Alfred J. Page[5]) untersuchte 18 anorganische Chloride auf ihre Eigenschaft als Chlorüberträger und fand ausser den bekannten noch weitere fünf Verbindungen auf, die man zu diesem Zwecke benutzen kann.

Die umfassendste Untersuchung über diesen Gegenstand wurde von Willgerodt[6]) ausgeführt. Er entdeckte noch eine ganze Anzahl vorzüglicher Halogenüberträger, vor allen wandte er das Eisen

---

[1]) Berl. Ber. XIII, 1071.
[2]) Berl. Ber. IX. 760.
[3]) Berl. Ber. VIII, 1400.
[4]) Berl. Ber. VIII, 1417.
[5]) Ann. d. Chem. 225, 196.
[6]) Journ. f. pr. Ch. N.F. 31, 539; 33, 154; 34, 264.

und seine Verbindungen mit ausgezeichnetem Erfolg an.

Eine bestätigende Arbeit von Scheufelen[1]) über die Eisenverbindungen in Bezug auf ihre Wirksamkeit erschien kurz nach den Veröffentlichungen Willgerodt's.

Es wurde in 500 gr reines Nitrobenzol nach Zusatz von 20—25 gr Eisenfeilspähnen ein starker Chlorstrom eingeleitet. Bei gewöhnlicher Temperatur oder auch bei mässiger Wärme geht die Bildung des m-Chlornitrobenzols sehr langsam von Statten, während sich andererseits bei zu hohem Erhitzen eine ganz beträchtliche Menge höher chlorierter Nebenprodukte bildet. Durch mehrere Vorversuche wurde festgestellt, dass bei Gegenwart des halogenübertragenden Eisen die Temperatur von 60—70° C. zur Umsetzung die geeignetste ist. Das Ende der Reaction wird an der Gewichtszunahme erkannt, wobei aber berücksichtigt werden muss, dass eine ganz beträchtliche Menge Salzsäure in dem Nitrobenzol gelöst bleibt. Aus diesem Grunde darf das Einleiten von Chlor erst dann unterbrochen werden, wenn anstatt der berechneten Gewichtszunahme von 140 gr eine solche von 150—155 gr eingetreten ist.

Das Reactionsprodukt wird sodann mit Wasserdampf destilliert und das sich abscheidende Oel nach

[1]) Ann. 231, 309.

dem Trocknen mit Chlorcalcium fractionniert destilliert. Der unter 220° C. übergehende Teil wird weiter zur Chlorierung verwandt und das von 220 bis 245° C. übergehende Oel von fünf zu fünf Graden getrennt aufgefangen. Diejenigen Teile, welche bei höheren Temperaturen übergehen, bestehen zum grössten Teil aus höher chlorierten Produkten: Dichlornitrobenzol und Hexachlorbenzol.

Die fünf von 220—245° C. gewonnenen Fractionen werden sodann in eine Kältemischung gebracht, insofern sich nicht schon bei gewöhnlicher Temperatur Krystalle von m-Chlornitrobenzol ausscheiden. Die Krystallmasse wird sodann durch Absaugen von dem anhängenden Oel befreit und mehrmals aus heissem Alkohol umkrystallisiert. Aus dem Oel kann man durch nochmalige fractionnierte Destillation und Ausfrierenlassen noch weiter m-Chlornitrobenzol gewinnen.

Der eben beschriebene Chlorierungsversuch wurde nun in grösserem Massstabe ausgeführt, und es gelang mir hierdurch, die Ausbeuten von 30 bis 40% des angewandten Nitrobenzol auf 50—60% von reinem m-Chlornitrobenzol zu erhöhen.

Analyse:

0,4265 gr über Chlorcalcium getrockneter Substanz liessen finden:

0,7153 gr CO^2 = 0,1951 gr C = 45,75% C.
und 0,1035 gr H^2O = 0,0115 gr H = 2,6963% H.

Für die Formel $C^6H^4.NO^2.Cl$ berechnet sich:

C = 45,71%.

H = 2,51%.

Sulfonierung des m-Chlornitrobenzols.

Jul. Post und Chr. G. Meyer[1]) fanden bei der Sulfonierung des m-Chlornitrobenzol zwei isomere Monosulfosäuren; jedoch gelang es ihnen nicht, dieselben als freie Säuren zu trennen und sie zum Krystallisieren zu bringen, da sie in allen Lösungsmitteln sich sehr leicht lösen. Sie fanden jedoch, dass sich beide trennen lassen durch die verschiedene Löslichkeit ihrer Baryumsalze, von denen das Eine in Alkohol löslich, das Andere unlöslich ist.

Durch Reducieren mit Eisenoxydulsalzen wurden zwei von einander verschiedene Chloranilinsulfonsäuren gefunden, welche sie durch einige ihrer Salze charakterisierten.

Nach verschiedenen Vorversuchen habe ich das von Post und Meyer angewandte Verfahren der Sulfonirung als das zweckmässigste befunden und demnach stets für die Darstellung benutzt. Man erhitzt m-Chlornitrobenzol mit der sechsfachen Menge rauchender Schwefelsäure 1 2 Stunden im Chlorcalcium-

[1]) Berl. Ber. XIV, 1605.

bad bis auf 125° C. Es entstehen dann je nach dem Gehalt der Schwefelsäure an Schwefeltrioxyd wechselnde Mengen von der einen oder der anderen Säure; und zwar entsteht in bedeutend grösserer Menge die α-Sulfonsäure, wenn eine Säure benutzt wird, die sehr viel Schwefeltrioxyd enthält, während mit gewöhnlicher rauchender Schwefelsäure beide in gleichen Mengen entstehen.

Die angeführten Autoren nannten diejenige Säure, deren Baryumsalz in Alkohol löslich ist, α-Chlornitrobenzolmonosulfonsäure (oder $C^6H^3NO^2ClSO^3H$ = 1 : 3 : 5) und die zweite β-Chlornitrobenzolmonosulfonsäuren (oder $C^6H^3.NO.^2Cl.SO^3H$ = 1 : 3 : 2).

In einem grösseren Versuch wurde m-Chlornitrobenzol mit der 6- bis 7fachen Menge rauchender Schwefelsäure 10 bis 12 Stunden auf 125° erhitzt und, sobald sich beim Hinzufügen eines Tropfens des Reactionsproduktes zu Wasser kein Nitrochlorbenzol mehr ausschied, wurde die ganze Menge in Wasser gegossen und mit Barythydrat neutralisiert. Beim Sulfonieren darf die Temperatur nicht über 130° C. steigen, denn sonst tritt zum Teil Verkohlung, zum Teil Bildung eines schwarzen Körpers, wahrscheinlich der von Allert[1]) beschriebenen m-Chlornitrodisulfonsäure, ein.

Die neutralisierte Masse mit dem Niederschlag wurde mit Wasserdampf behandelt, um das nicht

[1]) Berl. Ber. XIV, 1436.

angegriffene m-Chlornitrobenzol abzudestillieren, und die heisse Lösung der m-chlornitrobenzolsulfosauren Baryumsalze, nach dem Fällen des überschüssigen Baryumhydrats mittelst Kohlensäure, von dem gebildeten schwefelsauren und kohlensauren Baryt abgepresst. Das Gemenge der vollständig trockenen Baryumsalze wurde mehrmals mit Alkohol (95 %) ausgekocht.

Immerhin ist aber die Trennung auf diesem Wege eine langwierige und ziemlich schwierige.

Da die Säuren keine charakteristischen Eigenschaften besitzen, wurden von denselben die noch nicht bekannten Chloride und Amide dargestellt.

α-Chlornitrobenzolmonosulfonsäurechlorid; m-Chlornitrobenzol-m-sulfonsäurechlorid:

$$C^6H^3 . NO^2 . Cl . SO^2Cl.$$

Das vollständig trockene Natriumsalz wurde mit Phosphorpentachlorid behandelt, die Reaction trat erst bei einer Temperatur von 135° C. ein. Das gebildete Chlorid wurde mit Aether ausgezogen, und um alle anorganischen Bestandteile zu entfernen, wurde der Aether mehrmals mit Wasser gewaschen.

Das Chlorid ist weder durch mehrtägiges Stehen im Exsiccator noch durch Einwirkung einer Kältemischung zur Krystallisation zu bringen, sondern

bildet nach dem Verdunsten des Aethers ein dickes Oel, welches sich in Aether wie in Chloroform leicht löst.

α-Chlornitrobenzolsulfonsäureamid:

$C^6 H^3 . NO^2 . Cl . SO^2 NH^2$.

Das Chlorid wurde in Chloroform gelöst und trockenes Ammoniakgas eingeleitet und das in Lösung gebliebene Amid von dem ausgeschiedenen Salmiak abfiltriert. Zur Reinigung wurde das Amid nach dem Verdunsten des Chloroforms aus warmem Wasser umkrystallisiert.

Es krystallisierte daraus, ebenso wie aus Alkohol in kleinen, weissen Blättchen, die den Schmelzpunkt 164—165° C. zeigen. In Alkohol ist das Amid sehr leicht, in Wasser und Chloroform schwerer löslich.

β-Chlornitrobenzolmonosulfonsäurechlorid: m-Chlornitrobenzol-o-sulfonchlorid.

$C^6 H^3 . NO^2 . Cl . SO^2 Cl$.

Das trockene Natriumsalz wurde nach derselben Methode wie das der α-Säure mit Phosphorpentachlorid behandelt, doch trat die Reaction erst bei

146° C. ein. Nach dem Erkalten wurde das Produkt mit Aether aufgenommen und diese Lösung verschiedentlich mit Wasser ausgeschüttelt, welches die anorganischen Körper in sich aufnahm. Der das Chlorid enthaltende Aether hinterliess nach seinem Verdunsten eine gelbe Krystallmasse.

Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Aether zeigt das Chlorid den Schmelzpunkt 80° C. In Aether ist es leicht löslich, während es sich in Chloroform ziemlich schwer löst.

$_{\beta}$-Chlornitrobenzolsulfonsäureamid:

$C^6H^3.NO^2.Cl.SO^2NH^2$.

Das Chlorid wurde mit Chloroform aufgenommen und mit trockenem Ammoniak behandelt. Das Amid ist leicht löslich in Wasser und krystallisiert in grossen Nadeln, die keinen Schmelzpunkt zeigen, sondern bei höheren Temperaturen verkohlen.

Reduction der Chlornitrobenzolmonosulfonsäuren.

Zur Amidierung wurde die bereits von P o s t und M e y e r angewandte Methode mittelst Eisenhydroxydoxydul benutzt und zwar wurden zur Reaction ebenfalls die Baryumsalze genommen. 10 gr des Salzes wurden in viel Wasser gelöst, darauf mit 55 gr in Wasser gelöstem Eisenvitriol versetzt und das

zur Fällung nötige Baryumhydroxyd hinzugefügt. Die Säuren wurden nach dem Abfiltrieren der Lösung von dem gebildeten Eisenoxydhydrat durch Zusatz von Schwefelsäure frei gemacht, der schwefelsaure Baryt abfiltriert und die Säuren durch Eindampfen zur Krystallisation gebracht.

Die β-Chloramidobenzolmonosulfonsäure krystallisiert in gelben Blättchen, die α-Chloramidobenzolmonosulfonsäure in weissen Nadeln.

Beide Säuren sind bereits von Post und Meyer durch die von einander verschiedenen Eigenschaften ihrer Salze charakterisiert worden.

R. Allert[1]) sulfonierte, um zu dem Chloramidomercaptan zu gelangen, m-Chlornitrobenzol, und da er die erhaltene Sulfonsäure als eine einheitliche Substanz betrachtete, so analysierte er sie und stellte er einige Salze sowie ein flüssiges Chlorid davon dar. Da er unter etwas anderen Umständen sulfoniert hatte, wie wir, so war es immerhin denkbar, dass er nur die α-Säure erhalten hatte. Um über diese offene Frage Gewissheit zu erlangen, sulfonierte ich m-Chlornitrobenzol nach seiner Vorschrift, indem ich es mit einem Ueberschuss von rauchender Schwefelsäure mehrere Tage im Wasserbad erhitzte. Nach dem Verdünnen mit Wasser wurde die Säure mit Bleicarbonat neutralisiert und das m-chlornitrobenzolsulfonsaure Blei von dem unlöslichen schwefelsauren Blei abfiltriert.

[1]) Berl. Ber. XVI, 1434.

Die Säure wurde mit Schwefelwasserstoff frei gemacht und sodann zur Reduction in das Baryumsalz übergeführt. Nach der Reduction mit Eisenhydroxydul wurde das Baryumsalz mit Schwefelsäure zersetzt. Die filtrierte Lösung der Säure wurde bis zur beginnenden Krystallisation eingedampft. Es krystallisierten aber auch hier zwei dem Aussehen nach ganz verschiedene Säuren aus: die eine in weissen Nadeln, die andere in gelben Blättchen, welche offenbar die Reductionsproducte der α- und β-Chlornitrobenzolsulfonsäuren, die beiden oben beschriebenen Chloranilinsulfonsäuren repräsentieren.

Das Chlorid, welches er als „gelbes, streng riechendes Oel" beschreibt, ist demnach ebenfalls ein Gemenge des flüssigen Chlorids der α-Säure und des festen der β-Säure.

Darstellung von m-Chloranilin.

$m\text{-}C^6H^4.NH^2.Cl.$

Zur Darstellung des m-Chloranilins reduciert man, nach Angaben von Laubenheimer, Nitrochlorbenzol mit Zinn und Salzsäure. Hierbei können aber durch die Heftigkeit der Reaction verschiedene anormale Nebenreactionen eintreten: wie z. B. Ersatz der Nitrogruppe durch Wasserstoff, Ersatz von Chlor durch Wasserstoff u. s. w.

Beilstein und Kurbatow[1]) nahmen die Reduction mit Zinn und Essigsäure vor: Bei starker Reaction entstanden aber Chloranilide, bei schwächerer ein roter Körper, wahrscheinlich Chlorazobenzol. Limpricht[2]) wandte zur Reduction der Nitroverbindungen Zinnchlorür und Salzsäure mit bestem Erfolg an.

Da ich bei meinen Versuchen fand, dass sich beim Reducieren mit Zinn und Salzsäure ein Nebenprodukt bildet, welches sich beim Lösen des m-Chloranilins in verdünnter Salzsäure als Oel abscheidet und dann fest wird, so wurden die übrigen Reductionen sämtlich mit Zinnchlorür und Salzsäure ausgeführt; und zwar wurden 100 gr Chlornitrobenzol allmählig in eine klare Lösung von 440 gr Zinnchlorür und 417 gr 33 procentiger Salzsäure eingetragen.

Die Reaction muss durch eine kurze Erwärmung auf dem Wasserbad eingeleitet werden. Um keine zu heftige Einwirkung zu erhalten, muss öfters umgeschüttelt werden, um das als Oel oben aufschwimmende Chlornitrobenzol mit der Lösung zu vermischen. Immerhin ist die Reaction noch so heftig, dass ein Rückflusskühler vorgelegt werden muss. Nach dem Erkalten krystallisiert das salzsaure Zinndoppelsalz in langen, breiten Nadeln aus.

[1]) Ann. 196, 217.
[2]) Berl. Ber. XI, 35.

Zum Teil wurde es aus Alkohol oder Wasser umkrystallisiert, zum Teil direct weiter verarbeitet.

Eine Chlorbestimmung des reinen Körpers ergab:

Angewandte Substanz = 0,3098 gr.
AgCl = 0,3109 = 0,07692 gr Cl = 24,83%.

Für die Formel: $(C^6H^4ClNH^2HCl)^2SnCl^2$ berechnen sich 25,02% Chlor.

Der Schmelzpunkt des Doppelsalzes liegt bei 53° C. (uncorr.).

Das salzsaure Zinndoppelsalz wurde mit Natronlauge langsam zersetzt und das sich sofort in Tröpfchen abscheidende Oel mit Wasserdampf abdestilliert. Das Oel wurde von dem mitübergegangenen Wasser getrennt, und nach dem Trocknen der fractionnierten Destillation unterworfen, während das Wasser mit Salzsäure versetzt und eingedampft wurde, um das darin suspendierte m-Chloranilin als salzsaures Salz zu gewinnen.

Das Oel ging sofort zum grössten Teil zwischen 228 bis 233°C. über, und da der richtige Siedepunkt bei 230°C. liegt, so konnte diese Fraction als ziemlich rein betrachtet werden. Um es aber von etwa noch anhaftendem m-Chlornitrobenzol ganz sicher zu befreien, wurde es in Salzsäure gelöst und diese Lösung des salzsauren Chloranilins mit Wasserdampf gekocht.

Nach dem Eindampfen krystallisierte das **salzsaure Salz** aus der stark eingeengten Lösung nicht in den bekannten Blättchen, sondern in grossen, 3 bis 4 cm langen Tafeln. Das salzsaure Salz sublimiert leicht, schon beim Liegen an der Luft in dünnen, weissen Blättchen.

Die Ausbeuten an reinem m-Chloranilin waren gute, sie differierten zwischen 70—80% der theoretisch zu erwartenden Menge.

Ausser dem salzsauren Salz (Schmelzpunkt 227° C. uncorr.), welches bis jetzt nur in glänzenden Blättchen (Beilstein und Kurbatow[1]) erhalten war, und welches, wie oben erwähnt in langen, prachtvollen Krystalltafeln erhalten werden kann, habe ich ausserdem noch zur Charakteristik der Base das schwefelsaure, salpetersaure, bromwasserstoffsaure und oxalsaure Salz dargestellt.

[1]) Ann. 176, 27.

Sulfonierung des m-Chloranilins.

Jul. Post und Chr. J. Meyer[1]) sulfonierten das m-Chloranilin, indem sie dasselbe in die 7fache Menge rauchender Schwefelsäure eintrugen und das Gemenge 12 Stunden im Wasserbad erhitzten. Sie erhielten dabei eine **m-Chloranilinmonosulfonsäure** und **eine m-Chloranilindisulfonsäure.**

Durch mehrere Vorversuche, welche unabhängig von den von Post und Meyer angegebenen Vorschriften gemacht wurden, stellte ich fest, dass am vortheilhaftesten sulfoniert wird, wenn salzsaures oder schwefelsaures m-Chloranilin in die ungefähr 3—4fache Menge Nordhäuser Schwefelsäure gebracht und das Gemisch circa 10 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt wird. Wenn auch die auf diese Weise erhaltene Ausbeute an Sulfonsäuren immer noch bedeutend hinter der theoretischen zurückbleibt, so ist doch bei diesem Verfahren der Vorteil, dass keine weitergehende Reactionen eintreten, durch welche Farbstoffe gebildet werden und ein Teil des m-Chloranilins verkohlt wird. Die Reactionsmasse wurde in Wasser

[1]) Berl. Ber. XIV, 1605.

gegossen, die erhaltene saure Lösung mit Barythydrat übersättigt und aus der alkalischen Lösung das noch freie Chloranilin abdestilliert: Darauf wurde Kohlensäure eingeleitet, bis die Lösung neutral war, und der schwefelsaure und kohlensaure Baryt abgepresst, das Filtrat zur Trockene verdampft und das so erhaltene Gemenge der m-chloranilinsulfonsauren Salze durch Kochen mit Alkohol zu trennen versucht.

Ein kleiner Teil löste sich in Alkohol, aus welchem die Sulfonsäure durch Schwefelsäure frei gemacht wurde. Die Säure krystallisiert gewöhnlich sofort nach dem Erkalten der Lösung in kleinen Rhomboëdern aus, aus verdünteren Lösungen werden die Krystalle in grösserer, messbarer Form erhalten: Sie besitzen einen prachtvollen Glanz und färben sich gewöhnlich rotbraun bis braun.

Krystallwasser entwich bis zu einer Temperatur von 150—160° C. nicht, und die Chlorbestimmung ergab folgendes Resultat (nach Carius):

Angewandte Substanz = 0,2672 gr.

Gefunden:

AgCl = 0,1839 gr. = 0,04597 gr

Cl = 17,027%.

Für eine Monosulfonsäure sind 17,108% berechnet.

Die Schwefelsäurebestimmung nach derselben Methode ergab:

Angewandte Substanz = 0,2672 gr.

Gefunden:

$BaSO^4 = 0{,}3595$ gr $= 0{,}12168$ gr SO^3

$SO^3 = 38{,}99\%$.

Für eine krystallwasserfreie Monosulfonsäure berechnen sich $38{,}55\%SO^3$.

Diese

m-Chloranilinmonosulfonsäure

krystallisierte manchmal auch in büschelförmig gruppierten, hellroten Täfelchen, zuweilen krystallisieren beide Formen nebeneinander eine Erscheinung, die ebenso wie die folgende von Post und Meyer nicht beobachtet worden zu sein scheint.

Aus den Mutterlaugen krystallisieren nehmlich noch geringe Mengen eines Körpers in weissen Nadeln aus, die ebenfalls die Eigenschaften einer Säure zeigen. Die Chloranilinsulfonsäuren besitzen ebensowenig wie die Anilinsulfonsäuren Schmelzpunkte, und da nun die erhaltene Menge der zuletzt erwähnten, zweiten Chloranilinsulfonsäure zur Darstellung von Salzen und zur Analyse nicht genügend war, so konnte dieses Produkt nicht weiter untersucht werden, wahrscheinlich ist es eine der Säuren, welche bei der Reduction der m-Chlornitrobenzolsulfonsäuren gewonnen werden und zwar wahrscheinlich die, welche als α-Säure beschrieben wurde.

Die Trennung der erhaltenen Mono- und Di-Sulfonsäuren auf dem von Post und Meyer vorgeschlagenen und angewandten Weg ist sehr umständlich und zeitraubend und führt auch nur schwierig zu einer absoluten Reindarstellung der Chloranilindisulfonsäure. Um nun die Löslichkeit der einen oder anderen Säure oder ihrer Baryumsalze zu ändern, wurde sowohl mit den Säuren, als auch mit diesen Salzen versucht, durch Kochen mit Eisessig einen Acetylrest in die Amidogruppe einzuführen. In den Reactionsprodukten beider Versuche konnte jedoch nach dem Verjagen der freien Essigsäure kein Actylrest nachgewiesen werden und mussten sie als die vollständig unveränderten Säuren, resp. deren Salze angesehen werden, um so mehr, da die Löslichkeit der Körper die gleiche geblieben war.

Ebenso schlugen die Versuche mit anderen Lösungsmitteln alle fehl und musste der bekannte Weg benutzt werden.

Aus dem in Alkohol unlöslichen Teil der Baryumsalze wurde die Disulfonsäure frei gemacht und ihre wässrige Lösung nach und nach eingedampft und zur fractionierten Krystallisation gebracht. Es krystallisierten zuerst geringe Mengen eines Körpers in roten Nädelchen oder Blättchen aus, die Hauptmenge aber war nicht zur Krystallisation zu bringen und musste deshalb zur Trockene eingedampft werden. Der dabei erhaltene Rückstand bildet eine graubraune, unscheinbare Masse, aus der sich aber beim

mehrwöchentlichem Stehen grosse, wasserhelle Krystalle ausscheiden, welche wahrscheinlich aus reiner m-Chloranilindisulfonsäure bestehen.

Um noch auf einem anderen Wege zu versuchen, direct eine reine m-Chloranilinmonosulfonsäure zu erhalten, wurde die Sulfonierung des m-Chloranilins nach den Angaben von H. Limpricht[1]) ausgeführt, indem das aethylschwefelsaure Salz des m-Chloranilin bis auf 215° C. erhitzt wurde. Wenn auch hierbei nur Monosulfonsäure erhalten wurde, so war das Product aber entschieden ein Gemenge von verschiedenen Isomeren, welche sich nicht einfach trennen und isolieren liessen.

[1]) Berl. Ber. VII, 1349.

Stellungsnachweis der m-Chloranilinmonosulfonsäuren.

Nach den Untersuchungen von Post und Meyer sind, wie im Vorstehenden angeführt, von den vier möglichen m-Chloranilinmonosulfonsäuren drei verschiedene bekannt, welche auch, bis zu einem gewissen Grad, nach ihrem Aussehen und dem Krystallwassergehalt ihrer Salze charakterisiert sind. Da die Säuren selbst ohne Krystallwassergehalt krystallisieren, keine Schmelzpunkte haben und weder ihre Chloride noch Amide bekannt sind, so sind die Kennzeichen der einzelnen nur gering, um so mehr noch, da zum Teil die Salze leicht verwittern und hierbei von ihrem Krystallwassergehalt verlieren.

Die Stellungsnachweise wurden direkt geführt: und zwar indem einerseits die Amidogruppe entfernt und durch Wasserstoff ersetzt wurde, so dass man auf eine der drei bekannten Chlorbenzolmonosulfonsäuren kommen musste; andererseits das Chlor durch Wasserstoff ersetzt wurde, so dass man eine der bekannten drei Anilinmonosulfonsäuren erhalten musste.

1) Die durch Reduction der α-Chlornitrobenzolsulfonsäure erhaltene Chloranilinsulfonsäure.

Diese Säure hat die am meisten charakteristische Krystallform und ist wohl deshalb mit keiner der andern zu verwechseln, sie scheidet sich in kleinen, weissen Nädelchen aus und färbt sich im Gegensatz zu den übrigen an der Luft wenig.

5 gr dieser Säure wurden in ca. 50 ccm verdünnter Natronlauge gelöst, hierzu wurden 2 gr in wenig Wasser gelöstes Kaliumnitrit gebracht, die Lösung wurde darauf langsam in abgekühlte, verdünnte Schwefelsäure eingetragen und einige Stunden an einem kühlen Ort stehen gelassen.

Die gebildete

Diazochlorbenzolsulfonsäure

krystallisiert dabei in langen, platten mikroskopischen Nädelchen aus. Diese wurden abfiltriert, auf einem Thonteller getrocknet und dann in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben mit absolutem Alkohol gekocht.

Die Umsetzung geht glatt von Statten: Nach einer bis zwei Stunden ist die Diazoverbindung vollständig zersetzt und das Reactionsprodukt vollständig in Lösung gegangen. Der Alkohol wird nun

abgedampft, der Rückstand in Wasser gelöst und mit kohlensaurem Natron versetzt: Dann wird wiederum zur Trockene verdampft, das Gemenge von erhaltenen Natriumsalzen scharf getrocknet und mit Phosphorpentachlorid behandelt. Nachdem dieses eingewirkt, wird das gebildete Produkt mit Aether ausgezogen und dieser mehrmals mit Wasser zur Entfernung der anorganischen Beimengungen gewaschen.

Nach dem Verdunsten der mit Chlorcalcium getrockneten ätherischen Lösung blieb ein Oel zurück, welches trotz mehrtägigen Stehens im Exsiccator nicht erstarrte. Um nun zu einem festen Körper mit charakteristischen Eigenschaften zu gelangen, wurde dieses Chlorid mit Chloroform aufgenommen und mit trockenem Ammoniak behandelt. Der dabei ausgeschiedene Salmiak wurde abfiltriert und nach dem Verdunsten des Chloroforms blieb nun ein fester, weisser Rückstand mit dem Schmelzpunkt 143—144° C. Dieses

Chlorbenzolsulfamid

durch Umkrystallisieren aus warmem Wasser gereinigt, krystallisiert in Blättchen mit dem Schmelzpunkt 146 bis 147° C. (uncorr.) Der zuerst sich ausscheidende Teil zeigte einen um einige Grade niedrigeren Schmelzpunkt.

Die Schmelzpunkte der m- und p-Chlorbenzolsulfonsäureamide liegen sehr nahe beieinander: Das letztere schmilzt bei 143—144° C., das erstere bei

148° C., daher konnte durch diesen Versuch die Stellung, welche die Sulfonsäuregruppe dem Chloratom gegenüber einnimmt, nicht sicher entschieden werden, weshalb eine Ergänzung dieses Versuchs nötig war.

2 gr der Säure wurden einige Tage mit 4%igem Natriumamalgam bei gelinder Wärme behandelt.

Hierdurch wurde das Chlor entfernt und es bildete sich eine Anilinsulfonsäure. Die Anilinsulfonsäuren besitzen ebenfalls keine Schmelzpunkte, ebenso sind weder ihre Chloride noch Amide bekannt: Auch eine Unterscheidung nach ihrer verschiedenen Krystallform resp. nach dem verschiedenen Krystallwassergehalt ihrer Salze war schwierig, wenn nicht unmöglich bei der geringen Menge des Ausgangsmaterials. Aus diesem Grunde schien es mir das Sicherste, die Amidogruppe in dieser Anilinsulfonsäure durch Chlor zu ersetzen.

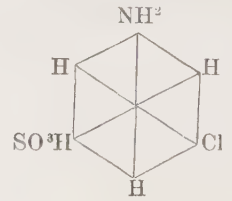
Zu diesem Zweck wurde in das alkalische Reactionsprodukt nach Entfernung des Quecksilbers eine Lösung von einem Gramm Kaliumnitrit eingetragen und diese Mischung langsam in abgekühlte, verdünnte Schwefelsäure eintröpfeln lassen. Hierdurch bildete sich eine Diazobenzolsulfonsäure, welche aber nicht auskrystallisierte, sondern in Lösung blieb. Mit Hülfe der Sandmeyer'schen Reaction wurde

nun Chlor an Stelle der Diazogruppe eingeführt: Dazu trug ich die Diazobenzolsulfonsäurelösung langsam in heisse Salzsäure ein, in der sich Kupferchlorür befand, und verdampfte alles zur Trockene. Der Rückstand wurde pulverisiert, scharf getrocknet und mit Phosphorpentachlorid behandelt, das Chlorid wurde auch hier mit Aether ausgezogen und die Lösung wiederholt mit Wasser gewaschen. Das nach dem Verdunsten der getrockneten ätherischen Lösung erhaltene Chlorsulfonsäurechlorid krystallisierte ebenfalls nicht und wurde deshalb in Chloroformlösung in das Amid übergeführt. Nach Entfernen des Salmiaks krystallisierte das Amid sogleich in schönen Blättchen, welche nach einmaligem Umkrystallisieren den Schmelzpunkt 148° C. (uncorr.)zeigten. Aus warmem Wasser krystallisierte es farblos zum Teil in schönen Nadeln, zum Teil in Blättchen, beide mit dem Schmelzpunkt 148°C.

Durch diesen Versuch ist **wohl definitiv nachgewiesen,** dass die **Sulfonsäuregruppe** sich in **Meta-Stellung** zur **Amidogruppe** und **folglich auch zum Chlor** befindet, es liegt also die

symmetrische Chloranilinsulfonsäure

vor: entsprechend dem Schema:



2) Die durch Reduction der β-Chlornitrobenzolsulfonsäure gewonnene Chloranilinsulfonsäure.

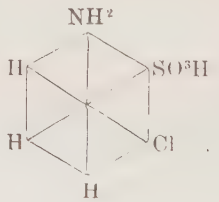
In derselben Weise, wie die α-Chloranilinsulfonsäure, wurden 3 gr der reinen β-Säure diazotiert, das erhaltene Produkt mit Alkohol zersetzt und aus dem Natriumsalz das Chlorid der gebildeten Chlorsulfonsäure dargestellt: Da dieses aber nicht krystallisierte, so wurde es in das Amid übergeführt und dieses durch Umkrystallisieren aus warmem Wasser gereinigt.

Dieses **Chlorbenzolsulfamid** krystallisiert in feinen Nädelchen mit dem Schmelzpunkt 188° C., es ist also das Amid der o-**Chlorbenzolsulfonsäure**; folglich muss die Sulfongruppe auch in der β-Chloranilinsulfonsäure in Ortho-Stellung zum Chlor stehen. Das Chlor hat aber in dieser Säure zwei freie Ortho-Stellungen, weshalb noch nachgewiesen werden musste, welche Stellung die Sulfongruppe der Amidogruppe gegenüber einnimmt. Dieser Nachweis wurde ganz analog dem zweiten Teil des Stellungsnachweises der α-Säure geführt.

Das dabei erhaltene Chlorbenzolsulfonsäurechlorid wurde nicht fest, das Amid krystallisierte in feinen, weissen Nädelchen, welche trotz mehrfachen Umkrystallisierens aus warmem Wasser

den Schmelzpunkt 177° C. zeigten. Obgleich dieser Schmelzpunkt um ca. 11° mit dem des Amid der Orthochlorsulfonsäure differiert, so ist es doch als dieses anzunehmen, denn die Differenz würde, wenn man die **andere** Stellung annehmen wollte, 34° betragen. Diese Annahme wird noch durch den folgenden Stellungsnachweis bestärkt.

Da nun nachgewiesen ist, dass die Sulfongruppe sowohl zum Chlor als auch zur Amidogruppe in Ortho-Stellung steht, so ist die vorliegende β-Chloranilinsulfonsäure die benachbarte, entsprechend dem Schema:



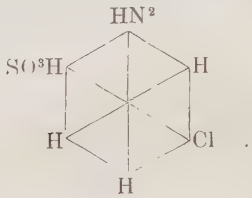
3) Die durch direktes Sulfonieren des m-Chloranilins erhaltene Chloranilinsulfonsäure.

Ungefähr 3 gr der in kleinen Rhomboëdern krystallisierten Säure wurden nebst 1 gr salpetrigsaurem Kalium in verdünnter Natronlauge gelöst und diese Lösung in verdünnte kalte Schwefelsäure eingetragen. Nach einigem Stehen schied sich die Chlordiazobenzolsulfonsäure in mikroskopischen fächerförmigen Kryställchen aus. Nach ihrer Zersetzung mittelst absolutem Alkohol wurde versucht, die Chlorsulfonsäure von etwa vorhandenen Nebenprodukten durch Ueberführen in ihr Bleisalz und Ausfällen mit Schwefelwasserstoff zu reinigen. Die Säure krystallisierte jedoch nicht, deshalb wurde in der schon beschriebenen Weise vermittelst des Natriumsalzes das Chlorid dargestellt, welches beim Verdunsten seiner ätherischen Lösung in Nadeln auskrystallisierte und einen Schmelzpunkt von 52 bis 53° C. zeigte, also sich unzweifelhaft als das Chlorid der Parachlorbenzolsulfonsäure zu erkennen gab. Da aber hier für die Parabeziehung von Chlor und Sulfonrest nur eine Möglichkeit vorliegt, so ergiebt sich die Stellung dieser Säure schon

unzweifelhaft aus **diesem einen** Nachweis: Die Säure muss demnach die **eine der beiden unsymmetrischen Chloramidobenzolsulfonsäuren,** u. zwar die dem folgenden Schema entsprechende

p-Chlor-o-amidobenzolsulfonsäure

sein:



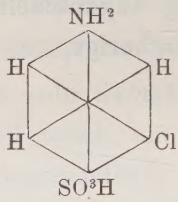
Um jedoch die Richtigkeit dieses Versuchs auch noch von anderer Seite festzustellen, wurde ein Gramm der in langen, schmalen Blättchen krystallisierenden, heller gefärbten Monosulfonsäure, die von einem andern Sulfonierungsversuch herrührte, mit 4%tigem Natriumamalgam behandelt, darauf diazotiert und an Stelle der Diazogruppe durch die Sandmeyer'sche Reaction Chlor eingeführt. Da das Chlorid dieser Chlorsulfonsäure nicht fest wurde, so wurde aus demselben das Amid dargestellt. Dieses krystallisierte aus Wasser in weissen Nädelchen, **welche nun auffallender Weise den Schmelzpunkt 140° C. zeigten.** Da

dieser aber dem des **Para-chlorbenzolsulfonsäure-amids** am nächsten liegt, aber mit dem des erwarteten **Ortho-chlorbenzolsulfonsäureamids** um 48° C. differierte, **so lag augenscheinlich eine andere Säure, wie die vorherige,** vor.

Um volle Sicherheit über diese Frage zu bekommen, wurde mit dieser letzteren Säure der andere Teil des Stellungsnachweises wiederholt und zwar wurden 5 gr dieser in Täfelchen krystallisierenden Säure zu dem Versuch angewandt. Schon die Diazochlorbenzolsulfonsäure zeigte unter dem Mikroskop eine ganz andere Krystallform wie jene bei dem vorhergehenden analogen Versuch erhaltene. Nach der Zersetzung mit absolutem Alkohol wurde das Chlorid dargestellt, da dasselbe aber ein Oel bildete, so wurde es in das Amid übergeführt und dieses durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus warmem Wasser gereinigt. Hierdurch wurden zwei Körper von einander getrennt, die grösste Menge krystallisierte in weissen Nädelchen aus, mit dem Schmelzpunkt 187° C., während aus der Mutterlauge ein kleiner Teil in gelben Kryställchen mit dem Schmelzpunkt 132° C. sich ausschied.

Aus diesen drei angeführten Versuchen ergiebt sich nun mit aller Sicherheit der Schluss, dass beim Sulfonieren des m-Cloranilins zwei Monosulfonsäuren neben einander entstehen müssen. Ausser der bereits angeführten unsymmetrischen Säure, muss auch die andere unsymmetrische

Sulfonsäure entstehen, in welcher die **Sulfongruppe zur Amidogruppe in Para- und zum Chlor in Ortho-Stellung steht,** entsprechend dem Schema:



Hierdurch ist nun auch **die vierte m-Chloranilinmonosulfonsäure nachgewiesen.** Leider fand ich bis jetzt keinen Weg, um beide Säuren zu trennen und die neue **o-Chlor-p-amidobenzolsulfonsäure** vollständig rein darzustellen. Die mit ihr entstehende Isomere wurde, wenn auch in geringen Mengen, durch Krystallisation in gleichmässig ausgebildeten Kryställchen erhalten.

Im m-Chloranilin sind zwei Stellen vorhanden, welche die Sulfongruppe so besetzen kann, dass sie von beiden vorhandenen Substituenten in starkem Masse orientiert wird.

Es war kaum möglich vorher zu sagen, welcher Substituent der stärkere sei, und welche Säure die

von Post und Meyer gefundene sei. Es würde eine auffallende Thatsache gewesen sein, wenn **nur eine der Säuren** und **nicht beide nebeneinander entstanden wären,** da doch Chlor bei der Chlorierung des m-Chloranilins, wie schon angeführt wurde, **ebenfalls in die beiden offenen Stellen zugleich** eingeführt wird.

Viel weniger leicht erklärlich ist jedenfalls das Entstehen der **benachbarten** Sulfonsäure neben der symmetrischen beim Sulfonieren des m-Chlornitrobenzols. Der Theorie nach würde man jedenfalls **eher eine der beiden übrigen,** als gerade jene erwarten können. Chlor ist ja als ein viel stärker orientierender Substituent bekannt, wie die Nitrogruppe, und demnach hat beim Entstehen der α-Säure die Nitrogruppe ganz allein die Sulfongruppe zu sich in die Meta-Stellung gezogen.

Die Entstehung der β-Säure ist zwar a priori nicht anzunehmen, aber bei weitem erklärlicher, als die der α-Säure, Chlor sowohl, als die Nitrogruppe orientieren, wenn auch in untergeordnetem Masse zu sich in die Ortho-Stellung, in welche die Sulfongruppe in dieser Säure getreten ist.

Vorliegende Arbeit wurde im Freiburger Universitäts-Laboratorium auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. A. Claus ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. A. Claus, und Herrn Prof. C. Willgerodt für die mir bei meinen Untersuchungen zu Teil gewordene Unterstützung meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Freiburg i. B., den 19. Juni 1888.

Hermann Bopp.